

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-087189

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/055  
C23G 5/02  
C25F 3/04

(21)Application number : 09-238419

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 03.09.1997

(72)Inventor : SAKATA MARIKO  
ASAKAWA YOSHIHIKO  
SAKURAI MASANORI  
OWAKI TAKESHI  
NISHIZAWA SETSU

## (54) MANUFACTURE OF ALUMINUM FOIL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aluminum foil in which homogeneity of an etched pit is high, in which a pit density is high and which ensures a large capacitance, by a method wherein a nonaqueous organic solvent is used as a cleaning agent and an acid gas at a specific temperature or lower is used as an atmosphere gas for drying.

SOLUTION: An aluminum ingot whose purity is 99.6% or higher is soaked, hot-rolled and cold-rolled, thereby forming an aluminum-foil rolled coil. Then, a rolled oil which is stuck to the foil rolled coil is degreased and cleaned by trichloroethylene which is a nonaqueous organic solvent and which does not contain moisture. After that, the foil rolled coil is dried in the air which is dried by a cooler and whose dew point is at 0° C or lower, and an oxide film which is generated on the surface of an aluminum foil is made dense. It is preferable that a cleaning and drying process is executed at a stage at which a foil thickness is thin after the cold rolling operation of the aluminum foil, whose foil thickness is five times a final foil thickness.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-87189

(43)公開日 平成11年(1999) 3 月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

H 0 1 G 9/055

C 2 3 G 5/02

C 2 5 F 3/04

F I

H 0 1 G 9/04

C 2 3 G 5/02

C 2 5 F 3/04

3 4 6

A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-238419

(22)出願日 平成9年(1997)9月3日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 坂田 真理子

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 浅川 義彦

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 櫻井 真紀

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74)代理人 弁理士 明田 莞

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法

(57)【要約】

【課題】 電解エッチング性に優れ、電解エッチング後の静電容量が高い電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウム箔の冷間圧延後にアルミニウム箔に付着した潤滑油を非水溶性有機系洗浄剤により洗浄後、該アルミニウム箔を露点0℃以下の酸化性ガス雰囲気中で乾燥する工程を含む電解コンデンサー用アルミニウム箔の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム箔の冷間圧延後に、アルミニウム箔に付着した潤滑油等を洗浄剤により洗浄後、該アルミニウム箔を雰囲気ガス中で乾燥する工程を含む電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法であって、前記洗浄剤を水分を含まぬ非水溶性有機系洗浄剤とするとともに、前記雰囲気ガスを露点0℃以下の酸化性ガスとし、該雰囲気ガス中でアルミニウム箔表面に酸化皮膜を生成させることを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項2】 前記酸化性ガスが大気である請求項1に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項3】 前記洗浄剤による洗浄を、最終箔厚に対し5倍の箔厚を有するアルミニウム箔の製造工程以降に行う請求項1乃至2のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項4】 前記非水溶性有機系洗浄剤が、トリクロロエチレン、トリクロエタンから選択される請求項1乃至3のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項5】 前記アルミニウム箔のAl純度が99.6%以上である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項6】 前記アルミニウム箔のAl純度が99.99%以上である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項7】 前記アルミニウム電極箔の、前記電解エッチングでの単位エッチング減量( $1\text{mg}/\text{cm}^2$ )当たりの静電容量が、 $9.0\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上（但し、静電容量は化成電圧2Vにて誘電体酸化皮膜を形成した箔で測定）である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法。

【請求項8】 電解エッチングされた後のアルミニウム箔表面の任意の二箇所の静電容量の差が $2.0\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下（但し、静電容量は化成電圧2Vにて誘電体酸化皮膜を形成した箔で測定）である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項9】 電解エッチングされた後のアルミニウム箔表面の任意の二箇所の静電容量の差が $1.0\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下（但し、静電容量は化成電圧2Vにて誘電体酸化皮膜を形成した箔で測定）である請求項1乃至8のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項10】 前記アルミニウム箔がコイル状である請求項1乃至9のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解コンデンサ用

アルミニウム箔の製造方法に係り、特に、電解エッチング特性に優れ、高い静電容量を発現し、アルミニウム箔表面の静電容量も均一な電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 アルミニウムは、電気化学的にエッチングすることにより表面積を拡大でき、また、陽極酸化により表面に耐電圧性の酸化皮膜が形成され、誘電体として利用でき、電解コンデンサの電極箔として利用した場合に、比較的大きな静電容量を得ることができる。したがって、アルミニウム電解コンデンサは、他のコンデンサに比べて、小型で大容量で、しかも安価に製造でき、エレクトロニクス機器などの電子回路に不可欠な電子部品として、広く汎用されている。

【0003】 アルミニウム電解コンデンサの基本構造は、図1に示すようなモデルで表される。即ち、リード線5を各々配した陽極アルミニウム箔1と陰極アルミニウム箔2の両極2枚のアルミニウム箔の間にセパレート紙3を挟み、円柱状に巻いた後、セパレート紙3に電解液を含浸させ、図示しないパッケージ内に封入した構造となっている。通常、このアルミニウム箔乃至アルミニウム合金箔（以下単にアルミニウム箔と言う）素材にはAl純度が、陽極用には99.96%以上、あるいは99.9%以上、また、陰極用には99%以上、あるいは99.8%以上の、各々高純度アルミニウムが使用される。

【0004】 このような構成からなるアルミニウム電解コンデンサの静電容量(C)は、主としてアルミニウム箔（特に陽極アルミニウム箔1）の表面積と、陽極アルミニウム箔1の表面に設ける誘電体（バリアー酸化皮膜）4の厚さによって決定され、具体的には次式、 $C = 8.855 \times 10^{-8} \epsilon S / d$  ( $\mu\text{F}$ )（但し、 $\epsilon$ ：誘電率（8～9）、 $S$ ：誘電体の表面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $d$ ：誘電体の厚み ( $\text{cm}$ )）で表される。

【0005】 したがって、アルミニウム電解コンデンサの静電容量を大きくするためには、アルミニウム箔の表面積を拡大して、誘電体の表面積と厚みを大きくすることが重要となる。このアルミニウム箔の表面積の拡大は、素材アルミニウム箔コイル（厚さ0.02～0.11mm、幅500mm程度）を電解液中に浸漬するとともに交流電流を付与し、連続的に電解エッチングすることによって行われる。そして、この電解エッチングにより、アルミニウム箔の表面に微細な凹部（以下エッチングピットと言う）が形成され、この結果、アルミニウム箔の表面の実効面積が拡大し、電極箔としての高い静電容量を確保する。

【0006】 また陽極用のアルミニウム電極箔の場合、前記図1の通り、アルミニウム箔1の表面には、誘電体層であるバリアー酸化皮膜4が必要となり、このバリアー酸化皮膜4の形成は、前記電解エッチング工程に続く、化成（陽極酸化）処理工程によって、同じく連続的



に行われる。

【0007】このように、電解エッチング工程は、アルミニウム箔の表面積を拡大（アルミニウム箔の表面を粗面化）し、実効面積を拡大して、単位面積当たりの高い静電容量を確保し、電解コンデンサの小型化、高容量化を可能とする上で、非常に重要な工程になっている。

【0008】この電解エッチング工程において問題となる点は、①エッチングによるアルミニウム箔の減量が過度になり、減量の増加割合に対する静電容量の向上が乏しく、その結果単位面積当たりの静電容量の増加が低くなる点と、②エッチングピットの初期の発生が不均一でまばらとなり、アルミニウム箔表面の溶け残りが多くなり、エッチングムラが生じ、箔表面での静電容量のばらつきが生じる点である。したがって、電解エッチング工程において、①エッチングによるアルミニウム箔の減量が必要以上に大きくなり、且つ高い静電容量が達成できること、および②アルミニウム箔表面の静電容量を均一にすることが重要な技術的課題となっている。

【0009】したがって、従来から、前記①のこの技術的課題達成のために、種々の技術が提案されている。まず、アルミニウム電極箔の素材である、アルミニウム箔の化学成分組成や組織の面からは、99.99%の高純度アルミニウムをベースとし、Fe、Si、Cu等の特定の不純物量を規制することが、特開昭62-8492号、特開昭62-181416号、特開平-33176号、特開平1-38865号、特開平2-51212号、特開平4-247855号、特開平4-124806号、特開平5-5145号等の各公報に開示されている。これらは基本的に、前記不純物による粗大な析出物がアルミニウム箔表面に存在していると、電解エッチングを施した際に粗大孔が生じるという問題を解消したものである。

【0010】また、アルミニウム箔の熱処理や製造条件の面からは、99.99%の高純度アルミニウムをベースとし、均熱条件や焼鈍条件を特定して、不純物による粗大な析出物が箔表面に存在するのを防止する方法が、特開平2-200749号、特開平4-176847号、特開平4-311550号等の各公報で開示されている。

【0011】更に、電解エッチングの処理条件の面からの改善技術も種々提案されている。例えば、電解液にしゅう酸をエッチング抑制剤として添加するとともに、塩酸等の電解液濃度を高くして、エッチング時間を短くして、エッチングピットの粗大化を防止する（ピット径を小さくする）とともに、深いエッチングピットを得ることが、特開平7-161586号公報に開示されている。また、静電容量の向上のために、硫酸、燐酸、シュウ酸、ほう酸、クロム酸等の多孔質型陽極酸化皮膜生成能力を持つ酸を含有する水溶液を用いて陽極酸化を行った後に電解エッチングを行うことでエッチングピットの制御を行い、エッチングピットの粗大化を防止する（ピット径を小さくする）とともに、深いエッチングピットを得る

技術が特開昭55-127013号公報に開示されている。

【0012】しかしながら、近年、電解コンデンサの小型化や高容量化に伴い、電解コンデンサ用アルミニウム電極箔には、前記①の技術的課題である高い静電容量のみならず、前記②のアルミニウム箔表面の各部で静電容量が均一であることが求められている。特に、アルミニウム電極箔の素材であるアルミニウム箔の電解エッチングは、広幅の箔コイルの状態で行われ、電解エッチング後にコイルの幅方向に分割され、所定幅の複数の電極箔とされるため、箔コイルの中心部と端部、或いは長手方向の各部など、箔コイルの表面各部での静電容量のばらつきは、そのまま電極箔同士のばらつきとなり、多量に生産される電解コンデンサの静電容量の均一性や再現性にとって、致命的な欠陥となりうる。したがって、電解エッチングされた後のアルミニウム箔コイル表面の任意の二箇所の静電容量の差はできるだけ少なく、好ましくは $2.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $1.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下（但し、静電容量は化成電圧2Vにて誘電体酸化皮膜を形成した箔で測定）とする必要がある。

【0013】この点、前記従来技術のうち、まず、素材面からの、アルミニウム箔の化学成分組成や組織あるいは製造条件の改良は、箔材料中の不純物の析出による電解エッチング時の粗大孔の防止などに、それなりの効果は認められるものの、アルミニウム箔の任意の二箇所の、あるいは特に幅方向の静電容量の均一性については考慮されていない。この点は、前記電解エッチング処理条件の面からの改善技術も同様である。

【0014】電極箔としての高い静電容量を確保し、箔表面の静電容量の均一性を得ようとする、アルミニウム箔材料表面を均質にして、電解エッチングでのエッチングムラの発生を防止する（以下電解エッチング性と言う）ことが重要となってくる。そして、アルミニウム箔材料表面の均質性は、電解エッチングされるアルミニウム箔表面に生成している酸化皮膜の均質性に大きく依存しており、その結果、アルミニウム箔表面の酸化皮膜の均質性は、前記電解エッチング性に大きく影響する。

【0015】このため、特公平7-113155号公報のように、アルミニウム箔を圧延後、アルミニウムに対し吸着性の高い酸または化合物を含有する水溶液に接触させ、圧延後のアルミニウム箔を焼鈍後、長時間放置しても、保管雰囲気中の水分や酸素と反応して箔表面層が変質することを抑制することが開示されている。また、特公平6-188155号公報には、アルミニウム箔を圧延および焼鈍後、アルミニウム箔コイルの表面層（主として酸化皮膜）を除去し、連続的に酸化性の雰囲気中で酸化処理し、コイルの幅方向に膜厚の一定な酸化皮膜を形成することが開示されている。更に、特公平4-77453号公報のように、アルミニウム箔の最終冷間圧延後の焼鈍中あるいは焼鈍後に、水分を除去した雰囲気中で膜厚の一定な酸化皮膜を生成させることが開示されている。

## 【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法においては、厳密には乃至ミクロ的に見ると、酸化皮膜が不均質で、箔表面から見たエッチングピットの均質性やピット密度も不十分となり、高い静電容量が得にくいことを、本発明者らは知見した。また、酸化皮膜形成工程での雰囲気管理や、工程間のリードタイムの管理が十分でなければ、コイルの幅方向で、電解エッチングムラが生じ、静電容量のばらつきが生じることもある。更に、例え、コイルの幅方向に膜厚の一定な酸化皮膜を形成しても、電解エッチング後のアルミニウム箔コイルの幅方向や長手方向に静電容量のばらつきが生じることもある。即ち、従来技術のように、例え、電解エッチング前のアルミニウム箔コイル表面層の変質を抑制し、特に、アルミニウム箔コイル表面の幅方向に膜厚の一定な酸化皮膜を形成したとしても、ミクロ的に見ると、酸化皮膜が不均質で、箔表面から見たエッチングピットの均質性やピット密度も不十分となりやすく、高い静電容量が得にくいことが判明した。したがって、これら従来の電解コン

【0017】したがって本発明は、これらの点に鑑み、前記従来技術の問題点を克服し、電解エッチング性に優れ、エッチングピットの均質性やピット密度が高く、電極箔としての高い静電容量を確保した電解コンデンサ用アルミニウム箔を提供することを目的とする。

## 【0018】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明では、アルミニウム箔の冷間圧延後にアルミニウム箔に付着した潤滑油等を洗浄剤により洗浄後、雰囲気ガス中で乾燥する工程を含む電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法において、前記洗浄剤を水分を含みぬ非水溶性有機系洗浄剤とするとともに、前記雰囲気ガスを露点0℃以下の酸化性ガスとし、該雰囲気ガス中でアルミニウム箔表面に酸化皮膜を生成させることを要旨とする。

【0019】前記要旨とすることにより、本発明では、アルミニウム箔の電解エッチング性を改善することができる。その結果、エッチングピットの均質性やピット密度が高く、高い静電容量を確保することができる。そしてまた、この高い静電容量を確保した上で、電解エッチングでの単位エッチング減量( $1\text{mg}/\text{cm}^2$ )当たりの静電容量を大きくでき、好ましくは、 $9.0\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上(但し、静電容量は化成電圧2Vにて誘電体酸化皮膜を形成した箔で測定)とし、エッチング減量を少なくして箔の実質的な厚みを確保し、電解箔の必要強度を確保することができる。更に、静電容量の均一性についても、電解エッチング後のアルミニウム箔の表面の任意の二箇所の静電容量の差を小さくでき、好ましくは $2.0\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以

下、より好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下(但し、静電容量は化成電圧2Vにて誘電体酸化皮膜を形成した箔で測定)とすることができる。特に、この静電容量の均一性については、前記アルミニウム箔がコイル状である場合には、コイルの幅方向端部とコイルの幅方向中心部など、コイルの幅方向の静電容量を均一なものとすることができる。また、このコイルの幅方向に限らず、コイルの長手方向や圧延方向の距離をおいた部位同士など、要はコイルの任意の部位の静電容量の均一性を保障することが可能である。

【0020】本発明者らの知見によれば、アルミニウム箔の電解エッチング性は、勿論前記した通り、アルミニウム箔表面の酸化皮膜の均質性によって支配されるが、その酸化皮膜の均質性とは、膜厚だけで決まるものではなく、酸化皮膜の緻密さなどの膜質によって決定される。即ち、アルミニウム箔表面の酸化皮膜の膜厚が大きくても、酸化皮膜が比較的緻密でない場合には、膜厚が小さくても酸化皮膜が比較的緻密である場合より、静電容量が低くなることを知見した。

【0021】そして、本発明者らは、この観点から、アルミニウム箔表面の酸化皮膜の均質性に影響する電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造工程を見直したところ、アルミニウム箔の冷間圧延後に、箔に付着した圧延潤滑油を洗浄剤により洗浄後、該箔を雰囲気ガス中で乾燥する工程が、アルミニウム箔表面の酸化皮膜の均質性に大きく影響することを知見した。この洗浄-乾燥工程は、電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造工程において、冷間圧延で箔に付着した圧延潤滑油を除去するために必然的に行われるものである。

【0022】通常、冷間圧延後のアルミニウム箔は酸化皮膜の無い活性なアルミニウム金属面を有しているとともに、その表面が圧延油によって被覆されている。しかし、冷間圧延後にアルミニウム箔に付着した潤滑油を洗浄剤により洗浄した場合、前記活性なアルミニウム金属面が表面に露出し、新生面として初めて雰囲気ガス中の水分や酸素に触れる。そして、活性なアルミニウム金属面は雰囲気ガス中の水分や酸素と反応して酸化皮膜を形成する。ここにおいて、前記洗浄剤が水分を含む場合乃至前記乾燥用雰囲気ガスが水分を含む場合、これらの水分の影響により、アルミニウム箔表面に生成する酸化皮膜は均質性=酸化皮膜の緻密さを失い、欠陥の多い皮膜となり、また、アルミニウム金属表面そのものの不均一性(凹凸などの表面形状乃至組織の不均一性)が、そのままアルミニウム箔表面に表れた皮膜となる。そして、この不均一で欠陥の多い酸化皮膜が電解エッチング性を悪化させ、高静電容量が得られない。

【0023】これに対し、本発明では、前記洗浄剤を水分を含みぬ非水溶性有機系洗浄剤とするとともに、前記乾燥用雰囲気ガスを露点0℃以下の酸化性ガスとすることにより、前記水分の悪影響を無くすることができる。こ



の結果、洗浄-乾燥工程上で、特に乾燥工程の酸化性ガスにより、アルミニウム箔表面に生成する酸化皮膜は緻密かつ均質となり、不均一なアルミニウム箔表面をも覆うことで、全体として箔表面の均質な性状が得られる。この結果、この工程以降、圧延あるいは焼鈍により、既に生成している前記緻密な酸化皮膜の上に、更に酸化皮膜が成長しても、初期の酸化皮膜が緻密で均質なため、電解エッチングされるアルミニウム箔表面の酸化皮膜が緻密で均質なまま保たれ、電解エッチング特性が確保され、高静電容量が得られる。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】本発明におけるアルミニウム箔の水分を含め洗浄剤としては、トリクロロエチレン、トリクロエタンなど、それ自体は公知の非水溶性有機系洗浄剤が適宜選択される。一方、アセトンやエタノールなどの通常の水溶性の有機系洗浄剤は、元来水分を吸収し易く、使用当初に水分を除去していたとしても、洗浄使用中に水分を吸収するため、本発明におけるアルミニウム箔の洗浄剤として使用できない。

【0025】本発明における前記露点0℃以下の乾燥雰囲気中の酸化性ガスの種類としては、大気あるいは酸素、酸化剤を含む窒素やアルゴンの不活性ガスなどが適宜選択される。ただ、いずれのガスを用いるにしても、使用ガスの露点は0℃以下に乾燥することが必要である。使用ガスの露点が0℃を越えると、前記した通り、アルミニウム箔表面に生成する酸化皮膜が均質性＝酸化皮膜の緻密さを失い、欠陥の多い皮膜となる。なお、本発明の乾燥工程上で緻密な酸化皮膜を生成させる上で、安価に効率良く、アルミニウム箔表面に積極的に酸化皮膜を生成乃至成長させるためには、前記酸化性ガスを大気とすることが好ましい。酸化性ガスを大気とすることにより、酸化皮膜の緻密さや、必要な酸化膜の厚みなどを確実に確保することができる。また、洗浄-乾燥工程上でアルミニウム箔表面に生成する酸化皮膜を緻密にする上で、洗浄工程と乾燥工程との間で、アルミニウム箔が水分と接触するのを防止するため、洗浄工程と乾燥工程とを連続ライン化する、あるいは、洗浄工程から乾燥工程への移行を短時間化することが好ましい。

【0026】本発明アルミニウム電極箔の製造方法について、所定厚み乃至幅のアルミニウム箔圧延コイルを得るまでは、常法により製造可能である。即ち、高純度のアルミニウム鋳塊を、均熱処理後熱間圧延し、必要により中間焼鈍しながら、複数回の冷間圧延で所定厚みに、およびスリットして所定幅のアルミニウム箔圧延コイルとする。そして、このアルミニウム箔圧延コイルは、前記冷間圧延後、最終焼鈍し、電解エッチングされてアルミニウム箔表面に多数のエッチングピットが設けられ電極用の箔とされる。

【0027】本発明の洗浄-乾燥工程は、冷間圧延後に行うが、電解エッチング前までの箔の冷間圧延工程の回

数に合わせて、一回乃至複数回、必要に応じて適宜行って良い。但し、本発明の洗浄-乾燥工程の適用は、最終箔厚に対し5倍の箔厚を有するアルミニウム箔の製造工程（冷間圧延）以降の、箔厚が薄い＝圧下率が小さい段階で行うことが好ましい。箔厚乃至箔材料のアルミニウム板厚が厚い段階で行っても、冷間圧延の圧下率が高いために、本発明工程で生成した緻密な酸化皮膜が除去されてしまい、効率が悪いからである。

【0028】本発明に使用するアルミニウム箔のAl純度は、陽極用には99.96%以上、より好ましくは99.9%以上、また、陰極用には99%以上、より好ましくは99.8%以上の高純度アルミニウム箔を使用するのが好ましい。また、JIS H 4170 (1994) で規定されたAl純度99.99%以上（合金番号IN 99）や、Al純度99.90%以上（合金番号IN 90）などを用いることも好ましいが、要は、使用電圧などの用途や要求特性条件によって、適宜選択される。

【0029】また、Al（アルミニウム）箔中のFe、Si、Cu等の不純物は、これら不純物による粗大な析出物がアルミニウム箔表面に存在していると、電解エッチングを施した際に粗大孔（エッチングピット）が生じるという問題を生じる。したがって、前記従来技術と同様、Fe、Si、Cu等の不純物は、これらの不純物量を各々70ppm以下に規制することが好ましい。

【0030】本発明による電解コンデンサ用アルミニウム箔は、中低圧用あるいは高圧用の陽極用にも陰極用にも用いることができる。陽極に用いる場合には、塩酸水溶液などの塩素含有水溶液で、直流または交流電解エッチングをした後、化成液として、ホウ酸系（ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸-ホウ砂）、リン酸塩系（第1リン酸アンモニウム、第2リン酸アンモニウム、第3リン酸アンモニウム、リン酸ナトリウム）、アジピン酸系（アジピン酸、アジピン酸アンモニウム）、非水溶液系（エチレングリコール）を用いた化成処理（陽極酸化処理）工程により誘電体酸化皮膜が形成される。

#### 【0031】

【実施例】純度99.98%（Fe、Si、Cuの不純物量は各々70ppm以下）のアルミニウム鋳塊を、550℃で5時間均熱処理後、圧下率5～50%で熱間圧延し、圧下率25～60%で冷間圧延し、箔厚150μmのアルミニウム箔圧延コイルとした。次いで、この箔コイルに付着した圧延油を、非水溶性有機系洗浄剤で水分を含めトリクロロエチレンにより、脱脂・洗浄した後、冷却器により乾燥した露点0℃の大気中で乾燥した。更に、このアルミニウム箔コイルをスリットして幅500mmとし、その後、更に箔厚100μmまで圧下率25～60%で冷間圧延して最終箔膜厚とし、再度この箔コイルに付着した圧延油を、非水溶性有機系洗浄剤であるトリクロロエチレンにより、脱脂・洗浄した後、冷却器により乾燥した露点0℃の大気中で乾燥した。そして乾燥後のアルミニウム箔コイルを、コイル実態温度70℃で真空引きの後、窒素中で、330℃×5

時間焼鈍し、本発明例の電解エッチング用のアルミニウム箔とした。

【0032】比較例として、アルミニウム箔コイルを、前記発明例と同一の条件で、但し、箔コイルに付着した圧延油の脱脂・洗浄、乾燥条件のみを変えて、電解エッチング用のアルミニウム箔とした。比較例1は、箔厚150  $\mu\text{m}$  と箔厚100  $\mu\text{m}$  (最終箔厚)の箔コイルの2段階で、各々水溶性有機系洗浄剤であるアセトンにより、圧延油の脱脂・洗浄を行い、そして乾燥を発明例と同じ露点0  $^{\circ}\text{C}$ の大気中で行った。比較例2は、やはり前記箔コイルの2段階で、発明例と同じ非水溶性有機系洗浄剤であるトリクロロエチレンにより脱脂・洗浄し、乾燥のみ通常の大気中(梅雨時の露点20 $^{\circ}\text{C}$ )で行い、電解エッチング用のアルミニウム箔とした。

【0033】これら発明例、比較例各々のアルミニウム箔コイルを、電解エッチング液(8wt% 塩酸、0.1wt% 硫酸、5%塩化アルミニウムを含む水溶液、液温35 $^{\circ}\text{C}$ )、電解条件(周波数20Hz・正弦波、電流密度0.65A/ $\text{cm}^2$ 、電解時間2.3分)で直接通電法にて、交流電解エッチングを実施した。これら電解エッチング後のアルミニウム箔コイルを、アジピン酸アンモニウム水溶液(60  $^{\circ}\text{C}$ )、化成電圧2Vにて、化成処理(陽極酸化処理)して誘電体酸化皮膜を形成し、中低圧用の陽極アルミニウム箔を製造した。

【0034】これら電解エッチング後のアルミニウム箔コイルの幅方向端部と幅方向中心部について、等価直列回路(測定液;アジピン酸アンモニウム水溶液、30 $^{\circ}\text{C}$ 、測定周波数;120Hz、測定電圧50mv)にて静電容量( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )を各々測定し、両部位の静電容量の差も求めた。また走査型電子顕微鏡にて、前記電解エッチング後(通電0.05秒後)のアルミニウム箔コイル表面のエッチングピットを観察し、エッチングピットの発生密度(個/0.15 $\text{mm}^2$ )を求めた。更に、アルミニウム箔コイルの幅方向端部の静電容量と電解エッチング減量とから、単位エッチング減量当たり(1mg)の静電容量を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0035】表1から明らかな通り、本発明例No.1は、比較例No.2、3に比して、エッチングピットの発生密度が高く、高静電容量が得られている。また、単位エッチング減量当たり(1mg)の静電容量も高く、アルミニウム

\*箔コイルの幅方向端部と幅方向中心部の静電容量の差が少なく、箔表面で均一な静電容量のものであることが分かる。発明例のピット発生密度が高く、静電容量が高いのは、前記箔コイルに付着した圧延油の脱脂・洗浄および乾燥方法の違いによるものである。即ち、比較例は、圧延油の脱脂・洗浄を、水溶性有機系洗浄剤であるアセトンにより行い、そして乾燥を通常の大気中で行っている。そのため、脱脂・洗浄用の水溶性有機系洗浄剤に含まれる水分、乃至乾燥用の通常の大気中に含まれる水分や酸素によって、アルミニウム箔コイル表面の、電解エッチング前までに形成されるコイル酸化皮膜が不均質なものとなり、電解エッチングによるピットの発生密度が低く、静電容量の点で本発明例よりも劣っているものである。

【0036】これに対して、本発明例は、圧延油の脱脂・洗浄を、非水溶性有機系洗浄剤により行い、そして乾燥を、露点0  $^{\circ}\text{C}$ の乾燥した大気中に行っている。そのため、脱脂・洗浄用の洗浄剤や乾燥用の通常の大気中には、水分や酸素が含まれていない。したがって、乾燥用の大気中で、アルミニウム箔コイル表面の、電解エッチング前までに形成されるコイル酸化皮膜が均質なものとなり、電解エッチングによるピット発生の高密度化が図れるものである。この結果、表1の通り、アルミニウム箔コイルの静電容量が高くなっている。なお、表1において、各比較例は、アルミニウム箔コイルの幅方向端部と幅方向中心部の静電容量の差と、単位エッチング減量当たり(1mg)の静電容量が発明例と同等レベルとなっているが、これは発明例よりも低い静電容量を前提としたものに過ぎない。即ち、各比較例の静電容量を、発明例と同等レベルの高い静電容量にしたと仮定した場合には、必然的に、各比較例の前記静電容量の差は大きくなるとともに、エッチング減量も増して単位エッチング減量当たりの静電容量も小さくなり、発明例レベルよりも劣るものになる。したがって、表1の結果は、やはり発明例が、前記静電容量の差や、単位エッチング減量当たりの静電容量においても、各比較例より優れていることを証明しているものに他ならない。

【0037】

【表1】

略号	区分	エッチングピットの発生密度 (個/0.15 $\text{mm}^2$ )	コイルの静電容量 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )		静電容量の差 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	単位エッチング減量当たりの静電容量 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2/\text{mg}$ )
			端部	中心部		
1	発明例	22	80.5	81.9	1.4	9.1
2	比較例	18	76.5	77.4	0.9	9.0
2	比較例	18	77.1	78.4	1.3	9.2

【0038】

50 【発明の効果】以上説明したように、本発明方法によれ

ば、アルミニウム箔の電解エッチング性に優れ、静電容量が高い電解コンデンサ用アルミニウム箔を提供することができる。しかも、従来のアルミニウム箔の製造方法を、大幅に変更することなく、その効果が達成できる点で工業的な意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、公知のアルミニウム電解コンデンサの\*

\* 基本構造を示す説明図である。

【符号の説明】

1 ; 陽極アルミニウム箔

2 ; 陰極アルミ

ニウム箔

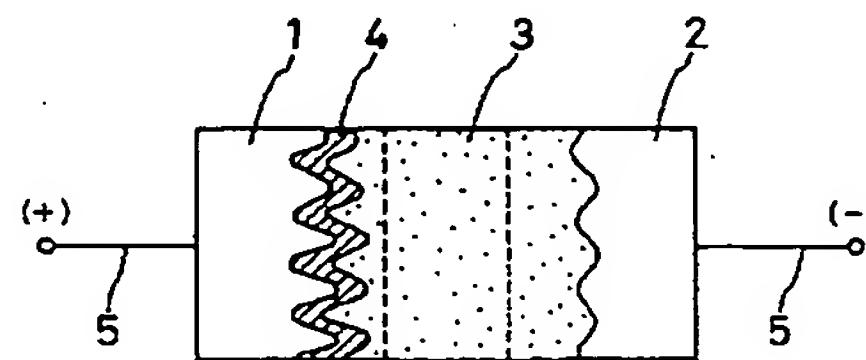
4 ; 誘電体層

3 ; セパレート紙

(バリヤー酸化皮膜)

5 ; リード線

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 大脇 武史  
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 西澤 節  
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内